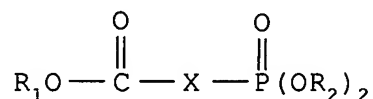


JP-53-106751-A

Application No. 59-22739  
Filing Date Feb. 28, 1978  
Priority March 1, 1977  
DE, P2708790.7  
Publication No. JP-53-106751-A  
Publication Date September 18, 1978  
Applicant ACZO N.V.  
Title Linear Homo- or C-polyester  
Composition, Method thereof and Method  
of Producing Chemical Fibers

Scope of Claim for Patent

1. A linear homo- or co-polyester composition comprising a linear homo- or co-polyester produced from one or more types of dicarboxylic acids and one or more types dihydroxy compounds and a thermal stabilizer, wherein the thermal stabilizer comprises a phosphonate represented by the general formula:



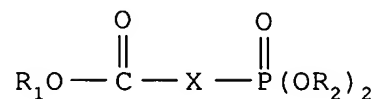
wherein  $R_1$  and  $R_2$  are the same as or different from each other and represents an alkyl group having 1 to 4 carbon

atoms, and X represents  $-\text{CH}_2-$  or  $-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ , in an amount, in terms of phosphorus, corresponding to 10 to 400 ppm of the amount of the polyester, in a liberated form or in a chemically bonded form.

2. The linear homo- or co-polyester composition as claimed in claim 1, wherein the amount in terms of phosphorous of the thermal stabilizer corresponds to 30 to 150 ppm of the amount of the polyester.

3. A method of producing a linear homo- or co-polyester composition comprising producing a composition containing a linear homo- or co-polyester from one or more types of dicarboxylic acids and one or more types of dihydroxy compounds by reacting one or more types of saturated aliphatic, aromatic or cycloaliphatic dicarboxylic acids or ester-forming derivatives thereof with one or more types of aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or araliphatic dihydroxy compounds in the presence of a transesterification catalyst; and polycondensing the resultant bisester in the presence of a polycondensation catalyst and a thermal stabilizer,

wherein for the thermal stabilizer, a phosphonate represented by the general formula:



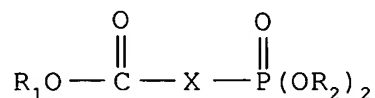
wherein  $R_1$  and  $R_2$  are the same as or different from each other and represents an alkyl group having 1 to 4 carbon

atoms, and X represents  $-\text{CH}_2-$  or  $-\overset{|}{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_4-$ , is employed.

4. The method of producing a linear homo- or co-polyester composition as claimed in claim 3, wherein the thermal stabilizer is employed in an amount, in terms of phosphorus, corresponding to 10 to 400 ppm of the amount of the polyester.

5. The method of producing a chemical fiber from a linear homo- or co-polyester composition produced from one or more types of dicarboxylic acids and one or more types of dihydroxy compounds,

in which the linear homo- or co-polyester composition comprising, as a thermal stabilizer, a phosphonate represented by the general formula:



wherein  $R_1$  and  $R_2$  are the same as or different from each other and represents an alkyl group having 1 to 4 carbon

atoms, and X represents  $-\text{CH}_2-$  or  $-\overset{|}{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_5$ , in an amount, in terms of phosphorus, corresponding to 10 to 400 ppm of the amount of the polyester, in a liberated form and/or in a chemically bonded form, is employed.

⑬日本国特許庁

⑭特許出願公開

# 公開特許公報

昭53—106751

①Int. Cl. <sup>2</sup>	識別記号	②日本分類	庁内整理番号	④公開	昭和53年(1978)9月18日
C 08 L 67/02		25(1) D 32	7438—48	発明の数	3
C 08 G 63/68		25(1) A 231.61	7144—48	審査請求	未請求
C 08 G 63/76		42 D 12	7445—47		
C 08 K 5/52	C A B	26(5) D 122.9	6474—45		
D 01 F 6/62		26(5) D 101.11	6474—45		(全 8 頁)

⑤線状ホモ - またはコポリエステル組成物、その製造法、および化学繊維の製造法

⑥特 願 昭53—22739

⑦出 願 昭53(1978)2月28日

優先権主張 ⑧1977年3月1日⑨西ドイツ国 (DE)⑩P2708790.7

⑪発 明 者 ヨッヘン・コヴァリク  
ドイツ連邦共和国ハインスベル

ク・ビルケンヴェーク10

⑫発 明 者 アレクサンダー・プラントナー  
ドイツ連邦共和国ハインスベル  
ク・ウルメンシュトラッセ7

⑬出 願 人 アクゾ・エヌ・ヴェー  
オランダ国アルンヘム・イツセル  
ルラン82

⑭代 理 人 弁護士 ローランド・ゾンデル  
ホフ 外1名

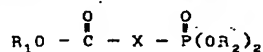
## 明 細 書

### 1 発明の名称

線状ホモ - またはコポリエステル組成物、その製造法、および化学繊維の製造法

### 2 特許請求の範囲

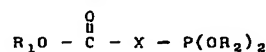
- 1種またはそれ以上のジカルボン酸および1種またはそれ以上のジヒドロキシ化合物より成る線状のホモ - またはコポリエステルの組成物において、熱安定剤として、一般式:



〔式中、 $R_1$ および $R_2$ は同じかまたは異なつていてよくかつ炭素原子数1~4を有するアルキル基を表わし、かつXは、 $-CH_2-$ または  
 $-CH-\text{C}_6\text{H}_4-$ を表わす〕のホスホネートを、ポリエステルに対し濃10~400 ppmに相応する量で、遊離せるおよび/または化学的に結合せる形で含有することを特徴とする線状ホモ - またはコポリエステル組成物

2. 熱安定剤の量が、ポリエステルに対し濃30~150 ppmに相応することを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の線状ホモ - またはコポリエステル組成物

3. 1種またはそれ以上のジカルボン酸および1種またはそれ以上のジヒドロキシ化合物より成る線状のホモ - またはコポリエステルの組成物を、1種またはそれ以上の飽和脂肪族、芳香族または脂環式のジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体と、1種またはそれ以上の脂肪族、脂環式、芳香族またはアル脂肪族のジヒドロキシ化合物とをエステル交換触媒の存在において反応させ、引続きビスエステルを、重縮合触媒および熱安定剤の存在において重縮合させることにより製造するに当り、熱安定剤として、一般式:



〔式中、 $R_1$ および $R_2$ は同じかまたは異なつていてよくかつ炭素原子数1~4を有するアル

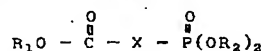
キル基を表わし、かつXは $-\text{CH}_2-$ または

$-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-$ を表わす]のホスホネートを使用

することを特徴とする線状ホモ-またはコ  
ポリエステル組成物の製造法

4. 熱安定剤を、ポリエステルに対し濃10～  
400 ppmに相応する量で使用することを特  
徴とする、特許請求の範囲第3項記載の線状  
ホモ-またはコポリエステル組成物の製造法

5. 1種またはそれ以上のジカルボン酸および  
1種またはそれ以上のジヒドロキシ化合物よ  
り成る線状のホモ-またはコポリエステルの  
組成物から化学繊維を製造するに当り、熱安  
定剤として、一般式：

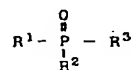


[式中、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ は同じかまたは異なつて  
いてよくかつ炭素原子数1～4を有するアル  
キル基を表わし、かつXは $-\text{CH}_2-$ または  
 $-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-$ を表わす]のホスホネートを、

合物の変色を阻止する能力があるが、しかしな  
がらこれらは、常用のエステル交換触媒と自動  
的に粗分散性の沈殿を生じ、これが重縮合体の  
ためのフィルタ装置を閉塞するという大きい欠  
点を有する。

西ドイツ国特許公開公報第1520534号  
からは、特定のホスホネートを使用することによ  
り、重縮合体の変色も、またエステル交換触  
媒および熱安定剤より成る難溶性の反応生成物  
の沈殿をも低減することが公知である。この場  
合ホスフエートは、以下の生成物が挙げられる

(a) 一般式：



[式中、基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ または $\text{R}^3$ の1つが、アルキル  
基、ハロゲンアルキル基、ヒドロキシアルキ  
ル基、アリール基、アリールオキシ基またはア  
ルケニル基であるとともに、他の基が、アルコ  
キシ基、ハロゲンアルコキシ基、ヒドロキシア

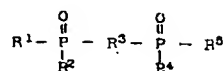
ポリエステルに対し濃10～400 ppmに相  
応する量で、遊離のおよび/または化学的に  
結合せる形で含有する線状ホモ-またはコポ  
リエステル組成物を使用することを特徴とす  
る化学繊維の製造法

3 発明の詳細な説明

線状ポリエステルを製造するための常法によ  
れば、差当り第1の操作工程で、芳香族ジカル  
ボン酸のジアルキルエステル、例えばテレフタ  
ル酸ジメチルエステルを2価のヒドロキシ化  
合物、例えばエチレングリコールで、エステル  
交換触媒の存在において相応するビスグリコ  
ールにエステル交換し、その後第2の操作工程  
で、該ビスグリコールを、重縮合触媒および、  
熱安定剤としての燐化合物の添加下に重縮合さ  
せる。熱安定剤が有する課題は、重縮合中の重  
縮合混合物の変色を阻止することである。久し  
く使用された、例えば燐酸、燐酸アンモニウム  
または、亜燐酸トリエチルとグリコールより成  
る反応生成物のような燐化合物は、十分に重縮

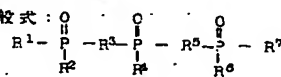
ルコキシ基、ヒドロキシ-ポリオキシアルケ  
レン基、アリール基、アルケニル基またはアリ  
ールオキシ基である]の化合物；

(b) 一般式：



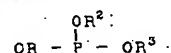
[式中、 $\text{R}^2$ は2価の有機基であり、かつ基 $\text{R}^1$ 、  
 $\text{R}^2$ もしくは $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ のそれぞれの群の少くとも1  
方の基が、アルキル基、ハロゲンアルキル基、  
ヒドロキシアルキル基、アリール基、アルケ  
ニル基、ハロゲンアルケニル基、ヒドロキシアル  
ケニル基またはアリールオキシ基であるとも  
に、他の基が、アルコキシ基、ハロゲンアルコ  
キシ基、ヒドロキシアルコキシ基、アリールオ  
キシ基、アリール基、アルケニル基、ハロゲン  
アルケニル基またはヒドロキシアルケニル基で  
ある]の化合物；

(c) 一般式：

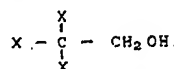


〔式中、 $R^1$ および $R^2$ は2価の有機基であり、かつ(1)  $R^1$ ,  $R^2$ , (2)  $R^4$ または(3)  $R^5$ ,  $R^7$ のそれぞれの群の少なくとも1方の基が、アルキル基、ハロゲンアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリール基、アリールオキシ基またはアルケニル基であるととも、他の基が、アルコキシ基、ハロゲンアルコキシ基、ヒドロキシアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基またはアルケニル基である〕の化合物；

(d) 一般式：

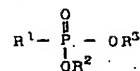


〔式中、 $R^1$ ,  $R^2$ および $R^3$ は炭素原子数1～5を有するアルキル基を表わす〕の亜磷酸アルキルと、一般式：



〔式中Xはハロゲン原子または水素原子を表わす〕の化合物とを反応させることにより得られた生成物；

(e) 一般式：



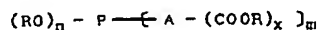
〔式中基 $R^1$ ,  $R^2$ および $R^3$ はアルキル基を表わす〕のアルキルホスホネートと、1分子中の炭素原子数2～10を有するポリメチレングリコールとを反応させることにより得られた生成物。

有利なホスホネートの例は以下の通りである：  
ビスー〔2-ブロムエチルー（ブエニル）〕ーエチレンジホスホネート、ビスー（ヒドロキシーポリオキシエチレン）ーヒドロキシメチルホスホネート、トリエチルホスファイトおよび2-クロルエタノールの反応生成物、トリエチルホスファイトおよび2-ブロムエタノールの反応生成物およびビスー（2-クロルエチル）ー1-〔（2-クロルエチル）ー1〕ー（2-クロルエチル）ー2-クロルエチルホスホネート〔ーエチルホスホネート〕ーエチルホスホネート。

しかしながら、これら公知の方法により使用

されるべきホスホネートは、重合体の変色をただある程度まで減少させることが可能である。得られた重合体は、白色度への要求がわずかであるフィルムの製造に使用されることができ、これに対し、著るしく大きい白色度が要求される化学繊維を製造するには不適当である。

西ドイツ国特許明細書第1520079号からは、高分子ポリメチレンテレフタレート、テレフタル酸のジアルキルエステルからグリコールでアルカリ土金属化合物の存在においてエステル交換することにより製造する場合、重合を、重合融合および、一般式：



〔式中、Aは詳細に限定されない芳香族、脂環式またはヘテロ環式の、しかしながら有利に芳香族基、Rは水素またはアルキル、xおよびn=1または2およびm=3-nを表わす〕のカルボキシル基を含有するホスフィン酸またはホ

スホン酸の存在において実施することもすでに公知である。燐化合物の課題は、ポリエステルコンパウンド中で析出する傾向があるアルカリ土金属を、ポリエステルに可溶性燐化合物塩の形で結合させることである。有利に、2つのカルボキシル基（x=2）を有する化合物が使用され、その結果生じた塩が完全にポリマー連鎖中へ組込まれることができる。この公知の方法において、アルカリ土金属を含有するエステル交換触媒は、アルカリ土金属最低0.1モルパーセントに相応する量で使用される。燐化合物は少なくとも、アルカリ土金属塩をホスフィン酸ないしはホスホン酸の所望の塩へ変えるのに必要である量で使用されるので、それに応じてp-カルボキシルベンゾール酸の場合、ポリエステルに対し例えば1050ppmの多量を要する。これに反し本発明の場合、安定剤が、同じくポリエステルに対し10～400ppm、有利に30～150ppmにすぎない量で使用される。さらに、p-カルボキシルベンゾールーホスホン酸

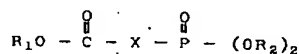
の使用下に製造されたポリエステルは混濁している。


さらに特開昭々 9-125494号公報からは、カルバルコキシエタンホスホン酸エステル、例えば、ジメチル-2-カルボメトキシジエチル-2-カルボエトキシ、ジプロピル-2-カルボプロボキシおよびジブチル-2-カルボブトキシエチルホスホネートをポリエステル用の熱安定剤として使用することが公知である。前述の化合物は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物を磷酸化合物にミカエル付加させることにより得られかつ、この場合周知のように可逆反応が存在するので、再び出発物質へ分解することがある。分解生成物はポリマー特性に不利に作用し、なかんずくこれがポリエステル好ましくない黄変を生じさせる。このことは、類縁のプロパン-およびブタンホスホン酸誘導体にも該当する。さらに、エタン、プロパン-およびブタンホスホン酸誘導体の使用下に製造されたポリエステルは、圧力増大試験(Druckaufbautest)が不良であり、すなわちこれが、顔料、例えば二酸化チタン、およびエステル交換触媒の不良な分配を示す。

特開昭53-106751(4)

本発明の課題は、前述の欠点を有せずかつ、それを使用して大きい白色度を有する線状ポリエステルを、前述の作業障害を受けずに製造することを可能にする新規な磷化合物を熱安定剤として使用することである。

本発明は、1種またはそれ以上のジカルボン酸および1種またはそれ以上のジヒドロキシ化合物より成る線状のホモ-またはコポリエタールの組成物において、熱安定剤として、一般式



〔式中、 $R_1$ および $R_2$ は同じかまたは異なつていてよくかつ炭素原子数1~4を有するアルキル基を表わし、かつXは $-\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}-$   を表わす〕のホスホネートを、ポリエステルに対し磷10~400 ppmに相当する量で、遊離

せるおよび/または化学的に結合せる形で含有することを特徴とする線状ホモ-またはコポリエステル組成物に関する。

ポリエステルは、ホモポリエステルもまたコポリエステルをも包含し、なかんずく酸成分中の炭素原子数2~20およびジヒドロキシ成分中の炭素原子数2~15を有するものである。このようなポリエステルの例は、以下に記載せる1種またはそれ以上の飽和脂肪族、芳香族または脂環式のジカルボン酸もしくはそれらのエステル形成性誘導体、および1種またはそれ以上の2価の脂肪族、脂環式、芳香族またはアル脂肪族のアルコールもしくはビスフェノールの使用下に得ることができるものである：ジカルボン酸およびその誘導体の例は、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバチン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アルキル置換またはハロゲン化テレフタル-およびイソフタル酸、ニトロテレ

フタル酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルチオエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルアルキレンジカルボン酸、ナフタリン-2,6-ジカルボン酸、ナフタリン-2,7-ジカルボン酸、ナフタリン-1,5-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸およびシクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸である。

このホモ-およびコポリエステルを製造するのに適当な代表的なジオールないしはフェノールは：エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタジオール、1,10-デカンジオール、1,2-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチルヘキサンジオール、p-キシレンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールおよび

びビスフェノールAである。さらにポリエステルは、ガラス繊維、アスベスト、カーボンおよびグラファイト繊維を使用し補強された一較の製品をも包含する。

本発明により使用されるべき安定剤の例は、以下のホスホン酸：

カルボメトキシメタンホスホン酸

カルボエトキシメタンホスホン酸

カルボプロポキシメタンホスホン酸

カルボブトキシメタンホスホン酸

カルボメトキシ-ホスホノーフエニル酢酸

カルボエトキシ-ホスホノーフエニル酢酸

カルボプロポキシ-ホスホノーフエニル酢酸

カルボブトキシ-ホスホノーフエニル酢酸

のジメチル、ジエチル、ジプロピルおよびジブチルエステルである。

本発明により熱安定剤として使用されるべきホスホン酸ジアルキルエステルは容易に得られる化合物であり、これらは、シュツツトガルト在Georg-Thieme Verlag発行のハウベン-ヴェ

イル著「有機化学の方法」(Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie)第3版(1963年)II/1巻、423頁以下から公知の方法により、ホスホン酸ジハロゲン、ホスホン酸エステルハロゲン、オルトホスホン酸テトラハロゲンから、亜磷酸のエステルからまたはホスホン酸ジエステルハロゲンから合成されることができる。有利に、これら化合物の工業的製造は、それぞれアルキル基中の炭素原子数1~4を有する、亜磷酸のアルキルエステル、例えば、亜磷酸のジメチル、ジエチル、ジプロピル、ジブチルまたはジイソブチルエステル、および、モノクロル酢酸、β-クロルプロピオン酸、γ-クロル酪酸、クロル琥珀酸、δ-クロルバレリアン酸またはフェニルクロル酢酸のエステルから、ミカエリス-アルブツプ(Michaelis-Arbusovsche)の反応および類縁の反応、なかんずくミカエリス-ベツカー-反応(Michaelis-Becker-Reaktion)により亜磷酸ジエステルおよび前述のハロゲンカ

ルボン酸エステルから行なわれる(ハウベン-ヴェイル、前記引用箇所486頁)。さらに、本発明により使用されるべきホスホン酸ジアルキルエステルの製造および特性に関し、以下の専門の文献を引用する。

a) ミカエリス-ベツカー-反応について：

M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc. 68, 1103 (1946); A. J. Speziale, J. Org. Chem. 23, 1883 (1958); P. Nylen, B. 57, 1023 (1924) und 59, 1119 (1928); B. Arbusov, C. A. 42, 6315 (1948) und 45, 7002 (1951)。

b) ミカエリス-アルブツプ反応について：

H. W. Coover, J. Am. Chem. Soc. 79, 1963 (1957); P. Nylen, B. 57, 1023 (1924); B. Arbusov, C. 1914, I, 2156 und B. 60, 291 (1927); O. Kamai, C. A. 45, 542 (1951); P. Ackermann, J. Am. Chem. Soc. 79, 6524 (1957)。

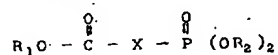
#### 組成物


本発明によるポリエステルは、ホスホン酸エステルを、ポリエステルに対し10~400 ppm、有利に50~150 ppmに相応する、熱安定剤に常用の量で含有する。これらは、遊離せるおよび/または化学的に結合せる形でポリエステル中に分配されるが、その場合化学的に結合せる形が優れていると思われる。なかんずくこのことは、ホスホネードの分子量がポリエステル構造単位に相応する場合が該当する。

本発明によるポリエステル組成物において、熱安定剤がポリエステル分子へ化学的に結合されているので、大部分のエステル交換触媒も化学的にポリエステル分子へ結合され、その結果エステル交換触媒の析出はもはや生じ得ない。熱安定剤およびエステル交換触媒の化学的な接続は、本発明によるポリエステルの加工する場合紡糸ノズルのスクリーンに著量の沈殿物が見出されずかつ、チップを長時間抽出した後でさえその組成の変動が起きなかつたという事実が証明する。



本発明のもう1つの目的は、1種またはそれ以上の飽和脂肪族、芳香族または脂環式のジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、1種またはそれ以上の脂肪族、脂環式、芳香族またはアル脂肪族のジヒドロキシ化合物とをエステル交換触媒の存在において反応させ、かつ引続き該ビスエステルを重縮合触媒および熱安定剤の存在において重縮合させることにより、線状のホモ-またはコポリエステルの組成物を製造する方法に関する。該方法は、熱安定剤として、一般式：



〔式中、 $R_1$ および $R_2$ は同じかまたは異なつていくつかつ炭素原子数1~4を有するアルキル基を表わし、かつ $X$ は $-CH_2-$ または $-CH-$   を表わす〕のホスホネートを使用することを特徴とする。有利に熱安定剤は、ポリエステルに対し $10 \sim 400$  ppm、なかんずく $30 \sim 150$  ppmに相応する量で使用される。

本発明による線状ポリエステル組成物は、シート、フィルム、板、射出成形品等のような常用の成形体に加工されることができる。殊に有利に、これは繊維を製造するために使用されることができる。従つて本発明のもう1つの目的は、該ポリエステル組成物を繊維の製造に使用することである。この場合、なかんずくテレフタル酸のポリエステル、殊にポリエチレンテレフタレートより成る繊維が挙げられる。

本発明により使用されるべき熱安定剤は、一連の有用な特性を特徴とする。これは大きい熱安定性を有し、従つて分解反応する傾向がない。さらにこれはわずかな揮発性を特徴とし、その結果、化学的に結合せざる成分もポリエステル中の大きい保留性を有する。化学的にこれらは同じであり、従つて操作技術的に簡単に取扱うことができる。非イオン性化合物が挙げられるので、これらは二酸化チタンおよび他のポリエステル添加物に対し不活性であり、さらに非腐食性である。しかしながら本発明による熱安

定剤の主な利点は、これが、フィルタ装置中でのおよびノズルへの沈殿を阻止することであり、その結果著るしく長いノズル寿命が得られる。さらに、本発明によるホスホン酸塩を含有するポリエステルは、正の可視特性（大きい拡散反射率）を特徴とする。前述の利点は、磷酸および、五酸化燐およびエチレングリコールより成る反応生成物のような公知の酸性熱安定剤を使用した場合には得られない。

以下に本発明を実施例につき詳説する。

例

ジメチルテレフタレートおよびエチレングリ

コールを、モル比1:2.1で150℃で相互に混合した。その後1種ないしは複数のエステル交換触媒を添加し、かつ徐々に温度を高めることによりエステル交換反応を開始した。引続き1.5時間経過する内に、温度を徐々に220℃に高めた。その後エステル交換を完結させた。次いで、連続的な温度上昇下に過剰量のグリコールを溜去した。235℃で、本発明によ

り使用すべきホスホネート熱安定剤を添加し、かつ240℃でTiO<sub>2</sub>分散液を添加した。250℃で、重縮合触媒Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCeO<sub>2</sub>の添加を行なった。290℃への温度上昇および真空度増大(最終真空度0.66mmパール)下に、重縮合を約2.5時間後に完結させた。その後融液を、押出し、冷却し、かつ破砕した。

以下の表中に、使用せる触媒、そのジメチルテレフタレート(DMT)に対する量、使用せる熱安定剤、そのDMTに対する量、並びに得られた重縮合体の若干の特性をまとめた。比較するため、例1, 2, 4, 12, 13および14中で、トリエチルホスフエートおよびエチレングリコールより成る反応生成物(OPA)、遊離の燐酸ないしは西ドイツ国特許公開公報第1520534号によるヒドロキシメチルホスホン酸ジエチルエステル、特開昭49-125494号によるメトキシエタン-ホスホン酸ジメチルエステルないしは同族の化合物であるメトキシプロパンおよびメトキシブタン-ホスホン酸

ジメチルエステルを使用した。

表中で、以下の略記号を使用した。

- DMT ジメチルテレフタレート  
LV 溶液粘度(クレゾール中で測定)  
DEO ジエチレングリコールエステル含量  
RO 拡散反射率  
OPS トリエチルホスフエートおよびエチレングリコールより成る反応生成物  
PRE カルボエトキシメタン-ホスホン酸ジメチルエステル  
HPE ヒドロキシメチレン-ホスホン酸ジエチルエステル  
MBPM メトキシエタン-ホスホン酸ジメチルエステル  
MPPM メトキシプロパン-ホスホン酸ジメチルエステル  
MBPM メトキシブタン-ホスホン酸ジメチルエステル  
CRPP カルボエトキシ-ホスホノフェニル酢酸

表 1 段

例	エステル交換-ないしは重縮合触媒 (ppm, DMT に対する)	熱安定剤 (ppm, DMT に対する)	LV	DEO	RO	COOH 求核基 (mmol-%)	圧力増大 試験(分)
1 (比較例)	Mn(Ac) <sub>2</sub> ・4H <sub>2</sub> O:150 Zn(Ac) <sub>2</sub> ・2H <sub>2</sub> O:100 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :250 CeO <sub>2</sub> :100	OPA	50	1.635	1.1	83	34
2 (比較例)	"	H <sub>3</sub> PA	50	1.641	1.3	80	38
3	"	PER	50	1.640	1.0	83	32
4 (比較例)	"	HPE	50	1.639	1.1	78	35
5	"	CRPP	50	1.645	1.1	81	261
6	Mn(Ac) <sub>2</sub> ・4H <sub>2</sub> O:300 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :400	PER	50	1.638	0.7	75	32
7	Mn(Ac) <sub>2</sub> ・4H <sub>2</sub> O:300 CeO <sub>2</sub> :300	PSE	50	1.639	1.3	83	38

表 2 段

例	エステル交換-ないしは重縮合触媒 (ppm, DMT に対する)	熱安定剤 (ppm, DMT に対する)	LV	DEO	RO	圧力増大 試験(分)
8	Zn(Ac) <sub>2</sub> ・2H <sub>2</sub> O:100 Mn(Ac) <sub>2</sub> ・4H <sub>2</sub> O:150 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :250 CeO <sub>2</sub> :100	PER	10	1.637	81	270
9	"	PRE	30	1.635	82	298
10	"	PRE	50	1.640	83	280
11	"	PRE	100	1.639	83	370
12 (比較例)	Mn(Ac) <sub>2</sub> ・4H <sub>2</sub> O:150 Zn(Ac) <sub>2</sub> ・2H <sub>2</sub> O:100 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :250 CeO <sub>2</sub> :100	MBPM	50	1.639	1.1	82
13 (比較例)	"	MBPM	50	1.643	1.5	81
14 (比較例)	"	MBPM	50	1.635	1.0	82

圧力増大試験 (Druckaufbauteest) は、 $\text{TiO}_2$  およびエステル交換触媒の分配の基準であり、従つてポリマー品位および加工のための指数である。これは290℃で、100バーンだけの圧力増大を得るために必要である時間(分)を測定するようにして実施する(W.グイ(Gey), クンストシュトツフエ誌 (Kunststoffe) 第66巻(1976年), 第329~335頁参照)。

融液を、150g/分の搬送速度で所定のスクリーン装置(通路長さ17μを有する外装スクリーン1個; 16800メッシュ/cm<sup>2</sup>を有する微細スクリーン1個、2500メッシュ/cm<sup>2</sup>を有する中間スクリーン1個、および625メッシュ/cm<sup>2</sup>を有する粗大スクリーン3個)を経て圧搾し、圧力増加を記録する。

溶液粘度(LV)の測定を、ポリエステルのもークレゾール中1%溶液で行なつた。測定は、流過式粘度計(ウベローデ型)を使用し25℃/相対湿度60%で実施した。

他の重要な品質特性として、電気式拡散反射光度計を使用し、得られたポリエステル試料の拡散反射率、特殊には黄色度を測定した。拡散反射率は試料から反射せる光量であり、(粗面化せる酸化マグネシウムの)高白色面から反射される光量のパーセンテージとして表わされる。黄色度を測定するため、差当りそれぞれフィルタRI62, R46およびR57の使用下に試料の平均拡散反射率を測定し、その後黄色度の大きさとして、価:

$$\frac{\text{RI62}-\text{R46}}{\text{R57}}$$

$$\text{R57}$$

が得られた。本発明による方法により得られるポリエステルは、0.14~0.15にすぎない範囲内のわずかな黄色度を有し、従つて大きい白色度を有する。エタノー、プロパノーおよびブタンホスホン酸誘導体の場合、黄色度は0.16よりも大きい。

代理人 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ

昭 60 5. 1 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和53年特許願第 22739 号(特開昭  
53-106751 号, 昭和53年 9 月 18 日  
発行 公開特許公報 53-1068 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 3 ( 3 )

Int. Cl. 4	識別記号	序内整理番号
C08L 67/02	CAB	6911-4J
C08G 63/68		6537-4J
63/78		6537-4J
C08K 5/52		6681-4J
D01F 6/62		6791-4L

手 続 補 正 書 (自発)

昭和60年 2 月 8 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和53年特許願第 22739 号

2. 発明の名称

線状ホモ-またはコポリエステル組成物、  
その製造法、および化学繊維の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 アクゾ・エス・ヴェー

4. 代 理 人

住 所 〒100 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

新東京ビルディング553号 電話(216)5031~5

氏 名 (6181) 弁理士 矢 野 敏 雄

5. 補正により増加する発明数

0

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

- (1) 明細書第24頁下から第7行の「メトキシ  
エタン」を「カルボメトキシエタン」と補正  
する。
- (2) 同第24頁下から第5行の「メトキシプロ  
ペン」を「カルボメトキシプロペン」と補正  
する。
- (3) 同第24頁下から第3行の「メトキシプロ  
タン.....」を「カルボメトキシプロタン.....  
」と補正する。
- (4) 同第28頁下から第7行の「0.14~.....  
黄色度を有し、」を「例えばポリエステルの  
チタニウム含有率0.5重量%でわずか0.14  
~0.15の範囲内にある小さい黄色度を有し  
、」と補正する。